Über einige stereoisomere Säuren und ihre Umlagerung durch ultraviolettes Licht.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Wilhelm Neckel

aus Wismar a. O.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1910.

Referent: Herr Professor Dr. **Stoermer.**

Meinen lieben Eltern

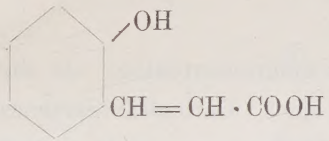
in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

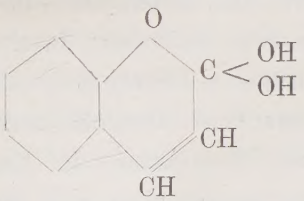
https://archive.org/details/IA41553620_0125

I. Teil.

Im Jahre 1889 veröffentlichten von Miller und Kinkelin[1] eine Arbeit über die in Orthostellung nitrierte Cumarsäure und Cumarinsäure, in der sie die Verschiedenheit der beiden auch als stereochemisch verschieden betrachteten Säuren strukturchemisch erklärten. Die Konstitution der Cumarsäure formulierten sie in Übereinstimmung mit der Ansicht von Michael[2]:



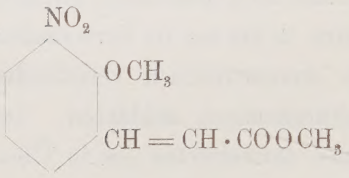
die der frei in ihrem Orthonitroderivat existenzfähigen Cumarinsäure:



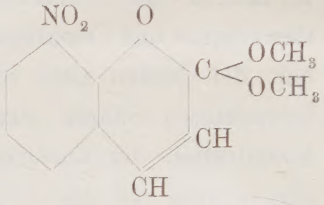
also als Anhydrid der Orthoform der Orthooxyphenylacrylsäure. Begründet wurde diese Ansicht folgender-

[1] Ber. 22, 1705 f (1889).
[2] J. pr. Chem. **38**, 27 (1888).

maßen: Der Dimethyläther der Orthonitrocumarinsäure wird durch Kochen mit Soda leicht vollständig verseift, der der Orthonitrocumarsäure dagegen mit Soda nur halb, und man muß alkoholische Natronlauge anwenden, um vollständige Verseifung zu bewirken. Zur Erklärung dieser Tatsache nehmen von Miller und Kinkelin für den Cumarsäureäther Formel I, für den Cumarinsäureäther Formel II an:



I.

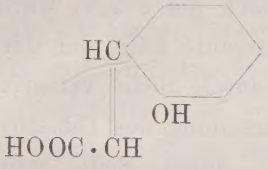


II.

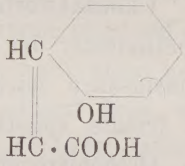
wonach der Cumarinsäureäther als die leicht verseifbare Form eines Carbonsäureorthoesters erscheint. Gegen diese Auffassung spricht jedoch die zuerst bei dem analogen Fall der Fumar- und Maleïnsäure beobachtete Tatsache, daß Maleïnsäure durch Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr oder durch Einwirkung von Säuren in der Kälte, z. B.[1] von $SO_2 + H_2S$ in die höher schmelzende Fumarsäure übergeht, noch mehr aber die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure durch Sonnenlicht unter Zusatz einer Spur Brom, Übergänge, die auch bei der Cumar- und Cumarinsäure in analoger oder ganz gleicher Weise zu beobachten sind. Die

[1] Ber. 24, R. 823 (1891).

Umwandlung wird nun besser oder vielmehr überhaupt erst verständlich, wenn man die bekannte van't Hoff-Le Belsche Auffassung heranzieht. Nach dieser sind Cumar- und Cumarinsäure stereoisomer, und es kommen ihnen die Formeln III und IV zu:

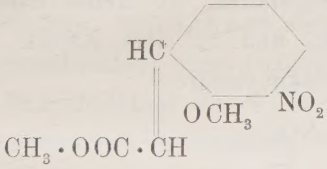


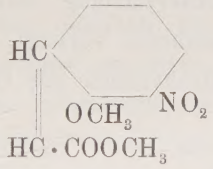
III.



IV.

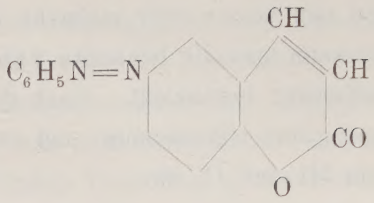
Den Dimethylestern der 3-nitroderivate der beiden Säuren müßte also dann folgende Formulierung gegeben werden:



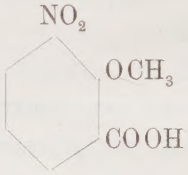


Die Auffassung der Cumarinsäure als einer echten Phenolcarbonsäure, entsprechend IV, hat Borsche[1] sehr wahrscheinlich gemacht. Wenn diese nämlich richtig ist, dann muß Cumarin in alkalischer Lösung mit Diazoniumsalz kuppeln, was wirklich der Fall ist. Es entsteht in der Tat ein im Benzolkern substituierter Azokörper, benzolazocumarinsaures Kali, bezw. das zugehörige Anhydrid:

[1] Ber. 37, 346 (1904).



Unbeantwortet ist jedoch die Frage, warum der Dimethylester der Nitrocumarsäure halb, der der Nitrocumarinsäure leicht ganz durch Soda verseift wird. Die leichte vollständige Verseifung des Dimethylesters der Orthonitrocumarinsäure durch Soda wird nun zwanglos durch die Orthostellung der Nitrogruppe einerseits und den — bei stereochemischer Auffassung — räumlich aus nächster Nähe wirkenden Einfluß der Carboxylgruppe andererseits erklärt. Dies wurde durch Untersuchung eines Analogiefalles, wo keine Stereoisomerie vorliegt, erhärtet, und zu dem Zweck der Methyläther der Orthonitrosalicylsäure:



herangezogen.

In der Tat fand schon durch $^3/_4$stündiges Kochen mit Sodalösung geringe und durch $1^1/_2$stündiges Kochen in starkem Maße Verseifung statt. Hierbei ist die in Orthostellung befindliche Nitrogruppe wesentlich, denn selbst mehrstündiges Kochen der 2-methoxybenzoesäure mit Sodalösung bewirkt nicht die geringste Abspaltung des Methyls. Bemerkenswert ist es, daß auch

die Anwesenheit der Aldehyd- statt der Carboxylgruppe zur leichten Verseifung mit Soda genügt. Diese Tatsache beweist, daß hierbei das Vorhandensein des Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe gar nicht in Betracht kommt, sondern vielmehr die Nähe der ungesättigten Gruppe C = O. Damit wird der Einwurf Michaels,[1] die leichte Verseifbarkeit könne nicht auf die Carboxylgruppe zurückgeführt werden, weil diese beim Verseifen als Natriumsalz vorhanden sei und dann, wie analoge Beispiele zeigten, ein Hindernis hierfür bildete, hinfällig.

Die Erklärung von von Miller und Kinkelin steht auch völlig im Widerspruch mit dem während dieser Arbeit beobachteten Vorgang. Nach 400stündiger Einwirkung der ultravioletten Strahlen der Uviollampe von Schott und Gen. war nämlich der Monomethyläther der Orthonitrocumarsäure zu 40 %, der Dimethyläther zu ca. 85 % in den entsprechenden der Orthonitrocumarinsäure übergegangen, wobei nur Methylalkohol als Lösungsmittel vorhanden war.

Da diese Umlagerung nur mit der Annahme von Stereoisomerie vereinbar ist, so dürfte hiermit jetzt ein genügender Beweis dafür erbracht sein, daß die Cumarsäurereihe sich von der der Cumarinsäure durch cis-trans-Isomerie unterscheidet. Hierfür hat man sich in letzter Zeit wohl fast allgemein entschieden.[2]

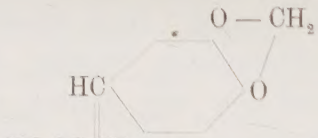
---

[1] Americ. Chem. Journ. 36, 558 (1906).

[2] Vergl. z. B. Posner, Ber. 42, 2526 (1909); ferner Biilmann, Ber. 42, 182 (1909).

Über den Mechanismus dieser von Stoermer und seinen Schülern in anderen Fällen häufig beobachteten Umlagerung läßt sich freilich gar nichts aussagen, die Hypothese von Wislicenus, die eine intermediäre Anlagerung von HCl usw. annimmt, erscheint hierbei jedoch völlig unanwendbar, da Methylalkohol oder die in den folgenden Fällen benutzten Lösungsmittel, wie z. B. Wasser, indifferent sind.

Dem Lichte der Uviollampe wurden ferner die Piperonylacrylsäure (I), die p-methoxyzimtsäure (II), die o-chlorzimtsäure (III), die Propylcumarsäure (IV) und die Bromfumarsäure (V) ausgesetzt.

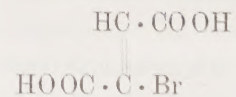


I.

II.

III.

IV.



V.

Es entstanden in allen 5 Fällen die entsprechenden niedriger schmelzenden Allosäuren. Dies beweist sowohl die Analyse, als auch die Rückumlagerung an der Sonne oder am Tageslicht mit einer Spur Brom und eben die Tatsache der Umlagerung im ultravioletten Licht unter Ausschluß irgendwelcher nicht indifferenter Lösungsmittel. Der Einwurf der Allotropie wird dadurch widerlegt, daß nach dem Impfen der Schmelzflüsse der niedriger schmelzenden Allosäuren mit den zugehörigen hochschmelzenden die Allosäuren unverändert bleiben, während im Falle von Allotropie sofort Erhöhung des Schmelzpunktes stattfindet. Es bleibt also auch hier als einzige Annahme für die Konstitution der Allosäuren die, daß sie im Verhältnis von cis-trans-Isomerie zu den gewöhnlichen Säuren stehen. Auch das völlig gleiche Verhalten dieser Säuren und das schon früher[1] festgestellte von Fumarsäure und Zimtsäure selbst spricht für völlige Analogie mit den Cumarsäuren, die eben auch nur Substitutionsprodukte der Zimtsäure sind.

Wie in allen bisherigen von Stoermer, Friederici und Bräutigam untersuchten Umlagerungen von Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung im ultravioletten Licht wurde auch in dieser Arbeit immer ein Gleichgewichtszustand beobachtet, der außer von dem Lösungsmittel davon abhängt, ob man die freien Säuren, ihre Äther oder Ester oder ihre Salze verwendet. Geringere Mengen der Allosäure bilden sich im allgemeinen

[1] R. Stoermer, Ber. 42, 4869 (1909).

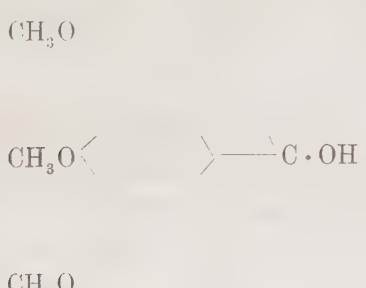
bei Benutzung der Natriumsalze, so wurde fumarsaures Natrium überhaupt nicht umgelagert, während aus freier Fumarsäure in alkoholischer Lösung in erheblichem Maße Maleïnsäure entsteht.[1] In anderen Fällen konnten aber die Alloformen, z. B. bei der o-chlorzimtsäure, aus der belichteten Salzlösung leicht isoliert werden.

Nach achttägiger Belichtung hatten sich aus der p-methoxyzimtsäure ca. 25 % Allosäure gebildet. Mit einer Spur Brom in alkoholischer Lösung ging diese Allosäure, an deren völliger Einheitlichkeit kein Zweifel ist, nach mehrstündiger Bestrahlung sowohl im Sonnenlicht als auch an der Uviollampe zum beträchtlichen Teil wieder in die hochschmelzende Säure über.

Auffallend gering ist der Prozentsatz der umgewandelten Menge im Vergleich mit dem, den man bei der Methylcumarsäure bekommt. Diese wandelt sich zu ca. 75 % in Methylcumarinsäure um. Man muß nun annehmen, daß bei Umlagerungen dieser Art Energiezufuhr stattfindet, die wohl in den meisten Fällen niedriger schmelzende Allosäure also energiereicher ist als die ursprüngliche, d. h. sie hat eine größere Verbrennungswärme, Dissociationskonstante, Löslichkeit usw. Dies ist für eine Reihe von Säuren erwiesen, z. B. Fumar- und Maleïnsäure, Mesakon- und Citrakonsäure, Zimt- und Allozimtsäure, Methyläthercumar- und Methyläthercumarinsäure u. a. Es erscheint ferner nicht unwahrscheinlich, daß aus der Säure die größere Menge

[1] R. Stoermer, Ber 42, 4869 (1909).

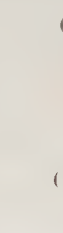
Allosäure entsteht, die sich von ihr durch den größeren Energiegehalt unterscheidet, und daß diese Energiegehalte in demselben Sinne wie die Leitfähigkeiten zunehmen. Unter dieser Annahme muß Methylcumarsäure sich durch eine größere Verbrennungswärme von der Methylcumarinsäure unterscheiden, als dies bei der p-methoxyzimtsäure und ihrer Alloform der Fall ist. Es ist dann also der ortho-Anisylrest weniger stark basisch oder mehr „negativierend“ [1] als der para-Anisylrest. Das läßt sich schon folgern aus einer Arbeit von A. von Baeyer und V. Villiger.[2] Die gefärbten Lösungen der Triphenylcarbinole in Eisessig-Schwefelsäure werden nämlich durch verschieden große Mengen verdünnten Alkohols entfärbt, d. h. hydrolisiert, und es stellte sich heraus, daß das Carbinol:



[1] Ostwald, Grundriß der allgem. Chemie, 4. Auflage, S. 633.

[2] Ber. 35, 3021 (1902).

286mal und das Carbinol:



7,6mal soviel verdünnten Alkohols benötigt als das nicht substituierte:

Diese Alkoholmengen kann man als ein Maß der Basicität ansehen, und es ist also in der That der para-Anisylrest viel basischer als der ortho-Anisylrest.

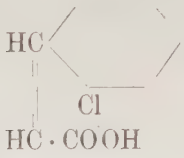
Für die Trennung der neuen Säuren von den ursprünglichen erwies sich Wasser als sehr geeignet, ich benutzte aber auch Benzol und Petroläther oder Ligroïn mit Vorteil, besonders zur völligen Abtrennung von geringen gefärbten, bisweilen schmierigen Verunreinigungen.

Zur besseren Charakterisierung der Allosäuren wurden die Amide und Anilinsalze hergestellt, und ich konstatierte hierbei die von Bräutigam beobachtete Tatsache, daß nämlich die Amide nur bei Benutzung von wasserfreiem Äther in guter Ausbeute entstehen, ohne Äther dagegen überhaupt nicht, weshalb Perkin sich vergebens abmühte, Methylcumarinsäureamid zu bekommen. Bei der Darstellung der Anilinsalze versuchte ich jedesmal dasselbe mit der hochschmelzenden Säure, jedoch waren diese Bemühungen ohne Erfolg, was auch Liebermann bei der Zimtsäure gefunden hat und ein bequemes Mittel zur Abscheidung der Allosäure ist.[1] Diese Trennungsmethode wurde in dieser Arbeit nicht angewandt, dürfte sich jedoch bei größeren Mengen auch hier empfehlen, weil dann die großen Mengen Lösungsmittel unbequem werden.

Ferner wurden die allo-o-chlorzimtsäure und die Propylcumarinsäure in die entsprechenden hydrierten Säuren mittels Natriumamalgam übergeführt. Die Tatsache, daß die so gewonnenen Säuren identisch waren mit den durch Hydrierung der entsprechenden stabilen Säuren gewonnenen, bot eine weitere Stütze für die Auffassung der Säurepaare als Stereoisomerer.

[1] Ber. 24, 1102 (1891) und Ber. 36, 177 (1903).

In der allo-o-chlorzimtsäure liegt der Benzolrest auf derselben Seite wie die Carboxylgruppe:



Könnte man hieraus das Chlor entfernen, so ist anzunehmen, daß dabei unter HCl Abspaltung Cumarin entsteht. Ich versuchte dies unter verschiedenen Versuchsbedingungen mit Ullmannschem Naturkupfer, jedoch ohne Erfolg, die Säure blieb unverändert. Dasselbe negative Ergebnis bekam ich bei dem Amid der Allosäure, wo Carbostyrilbildung zu erwarten wäre.

Eine auffallende Erscheinung wurde bei Benutzung von Eisessig als Lösungsmittel wahrgenommen. Es ließen sich nämlich viel größere Mengen Allosäure bei Benutzung von Wasser als Trennungsmittel gewinnen, und zwar um so mehr, je länger belichtet war, bei der o-Chlorzimtsäure ca. 45 % nach 4wöchentlicher Bestrahlung. Es ist anzunehmen, daß die Essigsäure ein Additionsprodukt mit der Allosäure bildet, wodurch dann durch Verschiebung des Gleichgewichts neue Mengen Allosäure entstehen können. Bei der Verarbeitung mit Wasser wird dann diese Verbindung wieder zerlegt. Von einem bei der o-Chlorzimtsäure vom Schmelzpunkt 205 ° beobachteten bei 212 ° schmelzenden Produkt konnte wegen der sehr geringen Menge nur festgestellt werden, daß das Molekular-

gewicht ca. 255 beträgt und daß es ca. 17.5 % Cl enthält. Ein Eisessigadditionsprodukt, in dem auf 1 Mol. Essigsäure 1 Mol. Allosäure käme, würde das Molekulargewicht 243 haben, was mit obiger Zahl genügend übereinstimmt, dagegen nur 14.62 % Cl enthalten.

Die Propylcumarsäure geht an der Uviollampe, wie ich feststellte, zu ca. 88 % in Propylcumarinsäure über. Die Methylcumarsäure wird zu 75 %, die Äthylcumarsäure vollständig umgelagert.[1] Bei dieser Verbindung scheint ein Maximum der Umlagerung in dieser Reihe erreicht zu sein, und es ist anzunehmen, daß Butylcumarsäure zu einem noch geringeren Prozentsatz als Propylcumarsäure in Butylcumarinsäure verwandelt wird. Propylcumarinsäure geht schon durch ½ stündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zum Teil in Propylcumarsäure über, ebenso durch Sonnenlicht in Gegenwart einer ganz kleinen Menge Brom. Das Propylcumarsäureamid fand ich sozusagen quantitativ in Propylcumarinsäureamid umgelagert; Methylcumarsäureamid geht zu ca. 50 %, Äthylcumarsäureamid vollständig in das Amid der entsprechenden Allosäure über.[2]

Von Substanzen aus der Fettreihe setzte ich noch die Bromfumarsäure dem ultravioletten Licht aus. Sie wird in der Tat in Brommaleïnsäure umgewandelt und zwar zu ca. 50 %.

Es erweist sich somit zur Darstellung von Allosäuren das ultraviolette Licht als ein bequemes Mittel, das bisher die einzige Möglichkeit, abgesehen von den

[1] R. Stoermer, Ber. 42, 4867 (1909).
[2] P. Bräutigam, Dissertation 1910.

chemischen Methoden, hierzu bietet, ja sogar die Radiumstrahlen scheinen ohne Einfluß zu sein.[1]

In einem Falle gelang die Umlagerung jedoch nicht. Crotonsäure und crotonsaures Natrium in Wasser gelöst gingen selbst nach mehrwöchentlicher Bestrahlung nicht in Isocrotonsäure über, wie mehrere Male festgestellt wurde. Ich führte zur Trennung die Säure sowohl in das Chininsalz über, das leichter in Wasser löslich ist als das der Isocrotonsäure,[2] als auch nach Wislicenus in das Natriumsalz, das schwerer in Alkohol löslich ist als das der Isocrotonsäure.[3] Bei sorgfältigstem Arbeiten bekam ich nur scharf bei 68° schmelzende Crotonsäure, welchen Schmelzpunkt die Säure von Kahlbaum auch vorher hatte.

Löslichkeitstabelle.

	Löslichkeit in Benzol 18° C.
Orthochlorzimtsäure	0.07
allo- „ „ „	1.885
Piperonylacrylsäure	0.04
allo- „ „ „	5.924
Paramethoxyzimtsäure	0.10
allo- „ „ „	34.06
	Petroläther 18° C.
Propylcumarsäure	0.1057
Propylcumarinsäure	0.3007

[1] R. Stoermer u. M. Simon, Ber. 37, 4164; J. J. Sudborough, Proceeding Chem. Soc. 20, 166—167, Zentralbl. 1904, II, 439.

[2] R. S. Morrell u. E. Bellars, Proceed. Chem. Soc. London 85, 345—350, Zentralbl. 1904, I, 1067, 1401.

[3] Zentralblatt 1897, II, 260.

II. Teil.

Mono- und Dimethyläther der 3-nitrocumarsäure.

Zur Darstellung der 3-nitrocumarsäure und ihrer Methyläther, die von von Miller und Kinkelin beschrieben ist,[1] wurde vom Salicylaldehyd ausgegangen. Als unumgänglich notwendig erwies sich die Reinigung des käuflichen Salicylaldehyds von Kahlbaum, und zwar wurde er in die Bisulfitverbindung übergeführt, diese mit Alkohol und Äther bis zur völligen Entfernung des Phenols gewaschen und dann, nachdem er mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Natriumsulfat getrocknet war, destilliert, was nicht umgangen werden konnte. Denn hierbei hinterblieb im Destillationskolben ein nach dem Erkalten zum Teil kristallisierender Rückstand, was dafür zu sprechen scheint, daß in dem käuflichen Aldehyd auch Verunreinigungen vorhanden sind, die eine Bisulfitverbindung geben. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 80 %. Ein Gemisch von 100 g des so gereinigten Salicylaldehydes und 500 g Eisessig wurde während 2—3 Stunden

[1] Ber. 20, 1927 (1887).

unter kräftigem Umrühren mit der Turbine mit 150 g rauchender Salpetersäure tropfenweise versetzt, wobei mittels Eis-Kochsalzmischung dafür Sorge getragen wurde, daß die Temperatur sich zwischen 0 und 10° hielt und nicht über 15° stieg. Nach Beendigung des Nitrierens ging die Temperatur außerhalb der Kältemischung zuerst langsam, dann schneller in die Höhe, als ca. 40° erreicht waren, wurde in Eiswasser gegossen, und ein amorphes Gemisch von ortho- und para-Nitrosalicylaldehyd schied sich ab. Die Ausbeute schwankte zwischen 87 und 115 %; am größten war sie bei Anwendung von 400 g statt 500 g Eisessig.

100 g Nitrosalicylaldehydgemisch wurden in 750 ccm Wasser, das 25 g NaOH enthielt, in der Hitze gelöst und nach ca. 6 Stunden abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Eindampfen auf den vierten Teil des Volumens das Natriumsalz des ortho-Nitrosalicylaldehyds ab, das ein- bis zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert wurde und aus dem verdünnte Salzsäure den Aldehyd in Freiheit setzte. Er zeigte roh den Schmelzpunkt 96—100° und stieg nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser auf 108—109°. Als besonders geeignet erwies sich Essigester zum Umkristallisieren. Die Menge des gewonnenen reinen ortho-Nitrosalicylaldehyds ließ sehr zu wünschen übrig, es wurden aus 100 g gereinigten Salicylaldehyds 9.4—14 g ortho-Nitroaldehyd und nur einmal 16 g erhalten, was mit der Angabe von Biltz[1] überein-

[1] Ann. 305, 187 (1899).

stimmt, der aus 100 g 15 g ortho-Nitroaldehyd bekommen hat.

Die Methylierung geschah entweder mit Dimethylsulfat und Natronlauge oder nach von Miller und Kinkelin[1] über das Silbersalz hinweg mit Jodmethyl. Letztere Methode ergab eine größere Ausbeute und fand deswegen ausschließlich Anwendung. Der 3-nitrosalicylaldehyd löste sich nur schwierig in verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbade auf. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Erkalten der tiefroten Ammoniumsalzlösung auf 0° bildete sich auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat unter Umrühren sofort das amorphe, intensiv rote Silbersalz, das nach 10 Minuten abfiltriert und erst auf Tontellern, dann über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet wurde. Die Anwendung des mittels Ätznatrons hergestellten Natriumsalzes erwies sich unzweckmäßig, da das Silbersalz sich meistens sehr schnell schwärzte, auch bei sehr vorsichtiger Ausführung. Mit dem Ammoniumsalz trat die Schwärzung nie ein.

Bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl im Überschuß, die unter ziemlich starker Wärmeentwicklung vor sich geht, verschwand unter Anwendung von wenig Äther die rote Farbe innerhalb einer Stunde und machte einer gelblich-weißen Platz. Nachdem die Mischung noch ½ Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt war und 4 Stunden gestanden hatte, wurde abfiltriert und mit Äther ausgewaschen.

[1] Ber. 22, 1705f (1889).

Die Filtrate mußten erst zweimal mit verdünnter Natronlauge behandelt werden, die den unverätherten Aldehyd aufnahm, und hinterließen einen Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser den von von Miller und Kinkelin angegebenen Schmelzpunkt des 3-nitro-2-methoxy-benzaldehyds nämlich 102° zeigte. Das Gewicht des so aus 22 g ortho-Nitrosalicylaldehyd gewonnenen Methyläthers betrug 8 g, durch nochmalige Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl erhöhte es sich noch um wenige Gramme.

Mittels der Perkinschen Synthese haben von Miller und Kinkelin ferner die 3-Nitromethyläthercumarsäure vom Schmelzpunkt 189–190° dargestellt. Es wurden dementsprechend 12 g 3-nitro-2-methoxybenzaldehyd, 20 g Natriumacetat und 25 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 180° erhitzt und dann mit Natronlauge behandelt. Die Menge des Cumarsäureäthers betrug ca. 8 g.

Die Darstellung des Dimethyläthers wurde ebenfalls nach von Miller und Kinkelin mit Hilfe des Silbersalzes und Jodmethyl vorgenommen, die Ausbeute ließ jedoch zu wünschen übrig und das Rohprodukt zeigte erst nach viermaligem Umkristallisieren den angegebenen Schmelzpunkt von 88°.

Untersuchung der belichteten 3-Nitromethyläthercumarsäure.

Auf eine in einem Uviolglasrohr befindliche methylalkoholische Lösung von 3 g des Äthers der 3-nitro-

cumarsäure wirkten ca. 400 Stunden die ultravioletten Strahlen der Schottschen Uviollampe ein. Nach dieser Zeit war die Lösung ziemlich braun geworden. Sie wurde auf ein kleineres Volumen eingedampft, darauf fiel eine größere Menge bei 189—191 ° schmelzende Orthonitromethyläthercumarsäure aus, die sich beim weiteren Eindampfen um bei 155—165 ° und 165—175 ° schmelzende Anteile vermehrte. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterblieb schließlich unreine Orthonitromethyläthercumarinsäure mit dem Schmelzpunkt 125 °, der bei reiner Substanz 135 ° betragen soll. Die unreinen von 125—140 ° (am Rande auskristallisiert) und von 155—175 ° schmelzenden Mengen wurden 6 mal mit verdünntem Alkohol kalt ausgezogen, bis der Rückstand niedriger schmelzend wurde und nach dem Eindampfen der Filtrate der hinterbliebene Rückstand den Schmelzpunkt 125 ° zeigte. Nach zweistündigem Kochen mit Tierkohle ging die dunkelbraune Farbe der bei 125 ° schmelzenden Substanz in rein gelb über, der Schmelzpunkt änderte sich jedoch nicht. Die Säure wurde in Alkohol in der Wärme gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach dem Erkalten fiel fast die ganze Menge wieder aus und schmolz jetzt bei 129—130 °. Sie wog 1.2 g und ist fast ganz reine 3-nitromethyläthercumarinsäure. Die geringe Schmelzpunktsdifferenz von 5 ° rührt jedenfalls von während der Belichtung entstandenen Verunreinigungen und von einer anfangs vorhanden gewesenen Differenz von 1—2 ° des 3-nitrosalicylaldehyds her. Das Gewicht der

zurückgewonnenen 3-nitromethyläthercumarsäure betrug 1.5 g, sie ist also zu ca. 40 % umgelagert.

Ein Teil der durch Belichten gewonnenen 3-nitromethylcumarinsäure wurde 4 Stunden auf kochendem Wasserbade mit überschüssiger konzentrierter Sodalösung erhitzt und hierauf mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der Schmelzpunkt war nur bis auf 130—140 ° gestiegen, Verseifung hatte also nur in geringem Maße stattgefunden, aber es konnte doch eine zum Nachweis genügende Menge an ortho-Nitrocumarin isoliert werden. Die Substanz wurde nämlich geschmolzen, um die etwa vorhandene Nitrocumarinsäure in Nitrocumarin überzuführen. Beim Ausziehen mit kaltem Alkohol mußte dann wegen seiner Schwerlöslichkeit das Nitrocumarin zurückbleiben, und wirklich schmolz das Ungelöste nach dem Umkristallisieren bei 186—188 °, während das reine Orthonitrocumarin bei 191 ° schmelzen soll. Es bildete rein weiße, kleine haarförmige Kristalle.

In verdünnter Natronlauge löste sich die Substanz in der Wärme und fiel bei 0 ° mit Salzsäure rein gelb und voluminös wieder aus, schmolz jetzt aber bei 148 ° und war also in 3-nitrocumarinsäure (Schmelzpunkt 150 °) übergegangen. Durch Schmelzen dieser Säure stieg der Schmelzpunkt wieder auf 188 °. Hiermit ist die Umlagerung bewiesen.

Untersuchung des Dimethyläthers der 3-nitrocumarsäure.

0.5 g des Äthers waren in methylalkoholischer Lösung 8 Tage den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt,

wobei wie in allen anderen Fällen für Ersatz des verdampften Lösungsmittels — die Korken schließen nicht immer ganz dicht — Sorge getragen wurde. Nachdem auf ein kleineres Volumen eingedampft war, wurde das hierauf auskristallisierte, das bei 55° schmolz, 2mal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Hierauf schmolz es scharf bei 87°, besteht also aus unverändertem Dimethyläther. Die übrige Lösung wurde verdampft und der Rückstand 2mal umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 60° und stieg nach einigen Malen Umkristallisierens fast auf den des Dimethyläthers der 3-nitrocumarinsäure 69°. Durch vierstündiges Erhitzen mit Natronlauge (ungefähr gleiches Gewicht NaOH) und Alkohol auf dem Wasserbade wurde er zu bei 150° schmelzender 3-nitrocumarinsäure verseift. Die Umlagerung hat zu ca. 80% stattgefunden.

Methyläther der 3-Nitrosalicylsäure.

1.25 g Orthonitromethyläthersalicylaldehyd in Aceton gelöst wurden mit einer gesättigten Lösung von 0.74 g $KMnO_4$ in Wasser (theor. Menge) langsam unter Umschütteln ohne Erwärmen versetzt und noch ca. 3 Stunden filtriert. Das Filtrat wurde nach dem Abdampfen des Acetons ausgeäthert und in der Kälte mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Säure schmolz bei 193°, nach dem Umkristallisieren bei 194°, durch weiteres Kristallisieren ging der Schmelzpunkt nicht höher. Er stimmt zwar mit keiner

Angabe der Literatur[1] überein, 110°, 125° und über 200°, aber, da die Analyse ein richtiges Resultat gab und mit ammoniakalischer Silberlösung, sowie Wasserstoffsuperoxyd dieselbe Substanz gewonnen wurde, ist kein Zweifel, daß 3-nitro-2-methoxybenzoësäure vorliegt. Sie ist schwach gelb gefärbt und kristallisiert aus 50% Alkohol in langen feinen Nadeln.

Analyse. 0.0666 g Substanz gaben 4.30 ccm N bei 748 mm corr. Druck und 24° C.

Berechnet für $C_8H_7O_5N$:	Gefunden:
N = 7.11.	N = 7.30.

Auf eine kleine Quantität der bei 194° schmelzenden 3-nitro-2-methoxybenzoesäure ließ ich während ¾ Stunde eine ziemlich konzentrierte kochende Sodalösung einwirken. Nach dem Ansäuern und Ausäthern hinterblieb beim Verdampfen des Äthers ein Rückstand, der mit $FeCl_3$ deutlich die charakteristische Rot-violettfärbung gab. Nach 1½ stündigem Kochen war diese Färbung sehr ausgeprägt und intensiv.

Derselbe Versuch mit 2-methoxybenzoesäure während 3 Stunden angestellt, ergab ein vollständig negatives Resultat.

Auch der 3-nitro-2-methoxybenzaldehyd wurde durch ¾ stündiges Kochen mit konzentrierter Sodalösung verseift. Er gab nach dieser Zeit intensive Rotfärbung mit $FeCl_3$.

[1] Archiv der Pharm. 246, 1—50; Zentralblatt 1908, I, 1291.

p-Methoxyzimtsäure.[1]

Zur Darstellung erwies sich die Claisensche Reaktion sehr vorteilhaft. In 325 g Essigester preßte ich 8.8 g Natrium ein und gab dazu 50 g Anisaldehyd. Nach 1/4 Stunde trat heftige Reaktion ein, die mit Eiswasser gemildert wurde, so daß die Flüssigkeit nur eben aufkochte. Nach 15 Stunden wurde die einen dicken Brei darstellende Mischung im Scheidetrichter mit Wasser zwecks Entfernung des essigsauren Natriums gewaschen. Die wässerige Lösung schied sich gut von der Essigesterschicht. Von dieser wurde der Ester zum größten Teil abdestilliert und der Rückstand mit 25 g KOH und 300 ccm Alkohol während 5 Stunden auf dem Wasserbade verseift, wobei sehr bald alles erstarrte. Das glänzende schuppenförmige Kaliumsalz wurde nach dem Abnutschen mit Alkohol und Äther gewaschen, in Wasser gelöst, von geringen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der helle Niederschlag erwies sich aus Alkohol umkristallisiert als ganz reine, allerdings schwach gelbe Paramethoxyzimtsäure vom Schmelzpunkt 170° und Klärungspunkt 185°,[2] die die Erscheinung der flüssigen Kristalle[2]

[1] vergl. z. B. Eigel, Ber. 20, 2530 (1887).
[2] Rotarski, Ber. 41, 1994 (1908).

zeigt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wurde sie farblos erhalten. Sie ist ziemlich schwer in Wasser und Benzol löslich, Löslichkeit in Benzol 0.10. Es bildet sich bei dieser Reaktion nicht nur der Ester, denn aus dem Waschwasser fiel auf Zusatz von Salzsäure noch Säure aus (4.5 g). Ausbeute 35 g oder ca. 55 %.

Alloparamethoxyzimtsäure.

Eine Lösung von 6.4 g Paramethoxyzimtsäure in der berechneten Menge Soda im geschlossenen Uviolglasrohr hing 250 Stunden an der Schottschen Quecksilberdampflampe. Der auf Zusatz von Salzsäure ausgefallene Niederschlag wurde mit ziemlich viel Äther ausgeschüttelt. Es hinterblieb ein bei 168—170 ° schmelzender Rückstand. Aus der ätherischen Lösung kristallisierte am Rande bei 62 ° schmelzende, am Boden bei 179 ° klarschmelzende Säure aus. Die bei 62 ° schmelzende Substanz wurde fast ganz in kochendem Petroläther gelöst, worauf bei 63—64 ° schmelzende reine Allosäure auskristallisierte. Ausbeute 1.7 g, die Säure ist zu ca. 25 % umgelagert.

Eine methylalkoholische 250 Stunden belichtete Lösung von Paramethoxyzimtsäure wurde zur Trockne gedampft und dann 5 mal mit Äthylalkohol ausgezogen, worauf der Rückstand bei 170 ° schmolz und bei 185 ° klar wurde. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterblieb bei 62 ° schmelzende Säure zurück, die mit kochendem Ligroïn bis auf einen geringen Rest ausgezogen wurde. Aus dem Ligroïn kristallisierte die

reine Allosäure aus. Ausbeute ca. 20 %. Die Allosäure ist in den meisten Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohol, Benzol usw. sehr leicht löslich, die Löslichkeit in Benzol beträgt 34.06 oder ca. 330 mal soviel als die der gewöhnlichen Säure. Sie kristallisiert aus Petroläther in schönen triklinen Kristallen; die Erscheinung der flüssigen Kristalle zeigt sie nicht.

Analyse. 0.0631 g Substanz gaben 0.0322 g H_2O und 0.1556 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$: C = 67.40 H = 5.60.
Gefunden: C = 67.25 H = 5.71.

Rückumlagerung durch Licht.

Eine kleine Menge Allosäure in CS_2 gelöst und mit einer Spur Brom versetzt, war 18 Stunden den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt. Hierbei fiel reine Paramethoxyzimtsäure vom Klärungspunkt 185 ° so gut wie quantitativ aus.

Amid der Allosäure.

0.7 g Allosäure wurde mit 0.82 g PCl_5 (berechnete Menge) geschüttelt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Eingießen in konzentriertes Ammoniak schied sich eine bei 163—175 ° schmelzende Substanz aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol auf 184—186 ° stieg. Sie erwies sich somit als das Amid der gewöhnlichen Paramethoxyzimtsäure, das nach Perkin bei 186 ° schmilzt.

Bei Anwendung von Äther gelang die Darstellung des Amids der Allosäure jedoch sofort. 0.2 g Allosäure in Äther gelöst wurde mit 0.234 g PCl_5 ¼ Stunde auf

dem Wasserbad gelinde gekocht und dann in konzentriertes gekühltes Ammoniak gegossen. Nach einiger Zeit wurde ausgeäthert, und der Ätherrückstand schmolz bei 123—126 °. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 129 °.

Umlagerung des Amids der Allosäure.

Eine kleine Quantität Alloparamethoxyzimtsäureamid in Äther gelöst und mit einer Spur Brom versetzt wurde 6 Stunden von der Sonne bestrahlt. Nach dem Abdunsten des Äthers und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol war der Schmelzpunkt 186 °. Mischprobe mit reinem hochschmelzenden Amid gab keine Depression. Die Umlagerung hat in dieser Zeit fast quantitativ stattgefunden.

Umlagerung des Amids der gewöhnlichen Paramethoxyzimtsäure.

Von 0.15 g in Äther gelösten 300 Stunden von der Uviollampe belichteten gewöhnlichen Amids erwies sich ca. die Hälfte als unverändert, die andere Hälfte war in niedrig schmelzendes Amid übergegangen. Die Trennung erfolgte hier mit Äther, worin das Allosäureamid leichter löslich ist als das gewöhnliche.

Anilinsalz der Alloparamethoxyzimtsäure.

0.25 g Alloparamethoxyzimtsäure wurden in ca. 7 ccm Benzol gelöst und mit 0.13 g Anilin versetzt. Es fiel sofort nichts aus, aber nach 20stündigem Stehen hatten sich aus der ziemlich weit eingedunsteten

Flüssigkeit feine Nadeln abgeschieden, die bei 68° schmolzen. In Wasser ist das Salz leicht löslich und kristallisiert daraus in feinen Nadeln. Derselbe Versuch mit gewöhnlicher Säure war ohne Erfolg.

Analyse. 0.1427 g Substanz gaben 3.95 ccm N bei 750 mm Druck und 13° C.

Berechnet für $C_6H_5NH_2 \cdot [C_6H_4(OCH_3) \cdot CH \cdot CH \cdot COOH]_2$
N = 3.12. Gefunden: N = 3.23.

Orthochlorzimtsäure.

Sie wurde nach Perkin aus Orthochlorbenzaldehyd hergestellt, indem 55 g hiervon mit 60 g Essigsäureanhydrid und 20 g Natriumacetat 8 Stunden auf 180° im Ölbade erhitzt wurden. In üblicher Weise verarbeitet gewann ich über 60 % der theor. Ausbeute Orthochlorzimtsäure, die aber 5° höher als in der Literatur angegeben[1] schmolz, nämlich bei 205°.

Sie wurde, um zu prüfen, ob die hieraus entstehende Orthochlorbenzoësäure mit dem angegebenen Schmelzpunkt übereinstimmt, also um ihre Einheitlichkeit festzustellen, mit $KMnO_4$ abgebaut und zu dem Zweck 4 g Säure 1 Stunde mit 10.6 g $KMnO_4$ und NaOH im Überschuß erwärmt. Nach 12 Stunden wurde filtriert, angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand schmolz

[1] Gabriel, Herzberg, Ber. 16, 2037 (1883).

nach dem Umkristallisieren bei 137/138°, während der Schmelzpunkt der Orthochlorbenzoesäure nach Kekulé[1] bei 137° liegt.

Die Orthochlorzimtsäure ist, wie von Gabriel angegeben ist, verhältnismäßig wenig in Alkohol und Eisessig löslich, garnicht in heißem Wasser und sehr wenig in Petroläther. Die Löslichkeit in Benzol von 18° C beträgt 0.04.

Alloorthochlorzimtsäure.

8.5 g Orthochlorzimtsäure in der berechneten Menge Soda gelöst wurde 10 Tage (20 Tage hatten den gleichen Erfolg) von der Uviollampe belichtet, dann mit verdünnter Salzsäure gefällt und der Niederschlag viermal je ½ Stunde auf kochendem Wasserbade mit Wasser ausgezogen. Die Wasserauszüge wurden ausgeäthert, der Ätherrückstand schmolz bei 110—150°. Beim Auskochen mit Petroläther blieb ein geringer Teil ungelöst und aus dem Petroläther kristallisierte bei 125—130° schmelzende Säure aus. Der Schmelzpunkt blieb nach dem Umkristallisieren aus Wasser dann konstant auf 129°. Umlagerung zu ca. 10 %.

Ferner wurde Orthochlorzimtsäure in Eisessig gelöst, 30 Tage belichtet, darauf in Wasser gegossen, vom Ausgefallenen (a) abfiltriert und der Essig mit

[1] Ann. 117, 157 (1861).

Wasserdampf während ca. 2½ Stunden übergetrieben. Durch Ausäthern des Rückstandes konnte leicht bei 129° schmelzende Allosäure gewonnen werden. Vorher waren noch bei 175—181° schmelzende Kristalle ausgefallen, die nach zweimaligem Ausziehen mit kochendem Benzol nach dem Umkristallisieren aus Ligroïn bei 212/213° schmelzenden Rückstand hinterließen.

Molekulargewichtsbestimmung dieses Rückstandes nach Landsberger.

I. Substanz 0.1245 g, 10.58 g Aceton, Siedepunktserhöhung 0.075°. Gefunden: M = 262.

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl, C_2H_4O_2$: M = 243.

II. Substanz 0.0904 g, 9.01 g Aceton, Siedepunktserhöhung 0.068°. Gefunden: M = 246.4.

Analyse. Substanz 0.0981 g, Chlorsilber 0.0707 g.

Gefunden: 17.8 % Cl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_4Cl$: Cl = 14.62.

Aus der zuerst ausgefallenen Substanz (a) ließ sich durch Ausziehen mit heißem Wasser noch eine beträchtliche Menge Allosäure gewinnen. Umgelagert ca. 40 %.

Analyse der Alloorthochlorzimtsäure.

0.0944 g Substanz gaben 48 Stunden auf 200—240° erhitzt 0.0730 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl$: Cl = 19.42 %.

Gefunden: Cl = 19.12 %.

Rückumlagerung der Alloorthochlorzimtsäure.

Als ich 0.03 g Allosäure in CS_2 gelöst mit einer Spur Brom versetzte, fiel an der Sonne nichts aus. Bei weiterem Zusatz von Brom verschwand die gelbe Farbe

desselben schnell und es bildete sich ein Niederschlag von reiner Orthochlorzimtsäure, Schmelzpunkt 204/5 °. Aus dem Filtrat kristallisierten feine silberglänzende Schuppen, die den Schmelzpunkt des Orthochlorzimtsäuredibromids 183 ° hatten und mit demselben keine Depression gaben.

Dasselbe stellte ich auf folgende Weise dar. Eine Lösung von Orthochlorzimtsäure in Eisessig (5 g) und Brom (4.4 g) stand 6 Stunden an der Sonne, wobei fast vollständige Entfärbung eintrat. Beim Eingießen in Wasser fielen feine glänzende Schuppen aus, die mehrmals aus Petroläther umkristallisiert den Schmelzpunkt 183 ° hatten. Besonders schön kristallisierte das Dibromid aus einem Gemisch von Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

Reduktion der Allosäure.

0.03 g Allosäure wurden mit 8 % Natriumamalgam und Wasser 4 Stunden auf kochendem Wasserbade erwärmt, dann filtriert, mit verdünnter Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben Schuppen, die bei 95 ° schmolzen. Aus Petroläther kristallisierte die Substanz in feinen verzweigten durchsichtigen Kristallnadeln, die den von Gabriel angegebenen Schmelzpunkt der Orthochlorhydrozimtsäure 96.5 ° hatten. Die Mischprobe mit aus gewöhnlicher Säure hergestelltem hydrierten Produkt ergab keine Depression.

Amid der Alloorthochlorzimtsäure.

0.4 g Allosäure in ätherischer Lösung wurde $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade mit 0.457 g PCl_5 gelinde

gekocht, dann in Äther gegossen. Es schied sich nach kurzer Zeit Substanz aus, die den Schmelzpunkt 112 ° zeigte, der nach dem Umkristallisieren aus sehr verdünntem Alkohol nicht höher ging. Das Alloorthochlorzimtsäureamid kristallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen bläulich glänzenden Nadeln.

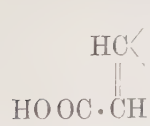
Anilinsalz.

Es wurde genau so wie das der Paramethoxyzimtsäure hergestellt. Es schmolz nach 2maligem Umkristallisieren aus Ligroïn bei 136 °.

Eine kleine Menge Alloorthochlorzimtsäure wurde auf dem Uhrglas geschmolzen und an 2 Stellen mit gewöhnlicher Säure geimpft, von wo aus die Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt blieb unverändert. Hiermit ist bewiesen, daß keine Allotropie vorliegt.

Die Alloorthochlorzimtsäure ist auch wieder in allen untersuchten Lösungsmitteln leichter löslich als die gewöhnliche Säure. In Wasser und Benzol ist sie ziemlich gleich löslich, in Benzol beträgt die Löslichkeit bei 18 ° C. 1.88.

Piperonylacrylsäure.

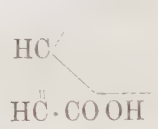


Sie wurde wie die Paramethoxyzimtsäure nach Claisen aus Piperonal (50 g. in Äther gelöst), Natrium

(8 g) und Essigester (250 g) hergestellt. Sie schmolz bei 238°, wie von Perkin angegeben,[1] die Ausbeute betrug 45 g entsprechend 70% der theoretischen Menge.

In der Literatur ist angegeben, daß sie in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich ist. Löslichkeit in Benzol bei 18° 0.04.

Allopiperonylacrylsäure.



Am besten bewährt sich wieder folgendes Verfahren.

Die 8 Tage belichtete sodaalkalische Lösung wird von etwa vorhandenen Verunreinigungen klarfiltriert, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die ausgefallene Substanz 3mal je 1 Stunde auf dem Wasserbade mit viel Wasser erhitzt (auf 10 g Säure ca. 200 ccm Wasser). Schon vom ersten Auszug wird fast alle Allosäure entfernt. Die Auszüge und das salzsäurehaltige Filtrat werden ausgeäthert und der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand bis auf einen kleinen Rest 2mal in kochendem Wasser gelöst. Aus dem Wasser kristalliert dann reine Allopiperonylacrylsäure vom Schmelzpunkt 96—97°, die aus dem Salz allerdings nur in einer Ausbeute von ca. 7% entsteht.

Sie ist viel leichter löslich als die Piperonylacrylsäure, so in Alkohol, Petroläther, Benzol und Wasser; ihre Löslichkeit in Benzol beträgt bei 18° C 5.924.

[1] Soc. 39, 153 (1881).

Ihr Anilinsalz schmilzt bei 83.5 -84° und bildet feine weiße Nadeln.

Analyse der Säure 0.2439 g Substanz: 0.5623 g CO_2, 0.0929 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4$: C = 62.5, H = 4.17.

Gefunden: C = 62.88, H = 6.26.

Auch hier waren Andeutungen vorhanden, daß sich mit Eisessig ein Additionsprodukt bildet.

Umlagerung der Allopiperonylacrylsäure an der Sonne.

Nach 8stündiger Bestrahlung in alkoholischer Lösung mit einer Spur Brom hatte sich fast die Hälfte der Allosäure in bei 238° schmelzende gewöhnliche Säure umgewandelt. Bei weiterer Bestrahlung fiel auch der Rest der Säure hochschmelzend aus.

Amid der Piperonylacrylsäure und der Allopiperonylacrylsäure.

In beiden Fällen gelang die Darstellung nur bei Anwendung von Äther. Im übrigen wurde so wie in den vorhergehenden Fällen verfahren.

Das Piperonylacrylsäureamid schmilzt bei 180° und kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln.

Analyse. 0.1870 g Substanz gaben 12.0 ccm N bei 21° C. und 750 mm korr. Druck. Gefunden: N = 7.35 %. Berechnet für $C_{10}H_9O_2N$: N = 7.35 %.

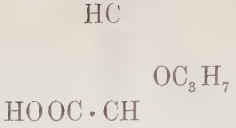
Das Allopiperonylacrylsäureamid schmilzt bei 131° und kristallisiert aus Äther in glänzenden Blättchen.

Analyse. 0.0819 g Substanz gaben 5.20 ccm N bei 22° C. und 751.0 mm korr. Druck.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N$: N = 7.35 %.

Gefunden: N = 7.26 %.

Propylcumarsäure.



Ich stellte die Säure dar, indem ich Natrium (1.51 g) und Cumarsäuremethylester (10 g) in überschüssigem 96 % Alkohol löste und mit Jodpropyl (norm.) (11.2 g) 3 Stunden auf kochendem Wasserbade erwärmte. Als nach dieser Zeit noch Fluorescenz bemerkbar war, wurden noch 5 g Jodpropyl zugesetzt und 2 Stunden erwärmt. Nachdem die Mischung noch 12 Stunden gestanden hatte und der Alkohol abdestilliert war, hinterblieb ein Öl und auf dem Boden festes Jodnatrium. Das durch Ausäthern gewonnene reine Öl verseifte ich mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge während einer Stunde auf kochendem Wasserbade unter Zusatz von Alkohol zwecks besserer Mischung. Die Propyläthercumarsäure fiel auf Zusatz von Salzsäure aus, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol stieg ihr Schmelzpunkt auf 104—105°. Sie kristallisiert aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in glänzenden Nadeln. Die Ausbeute betrug ca. 65 %.

Den Cumarsäuremethylester gewann ich durch einstündiges Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von Cumarsäure. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der überschüssige Methylalkohol abdestilliert und dann mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es kristallisierte

gleich reiner Methylester vom Schmelzpunkt 137° in einer Ausbeute von 95% aus.

Analyse des Propyläthers. 0.1870 g Substanz gaben 0.4753 g CO_2 und 0.1153 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$: C = 69.86%, H = 6.84%.

Gefunden: C = 69.32%, H = 6.89%.

Propylcumarsäureamid.

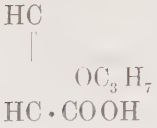
Fein pulverisierte Propylcumarsäure (3.5 g) wurde mit der berechneten Menge PCl_5 (3.6 g) gemischt und nach Eintritt der Reaktion 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingießen in konzentriertes eiskaltes Ammoniak schied sich das unreine Amid ab, das, zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 145° schmilzt. Bei Anwendung von wasserfreiem Äther steigert sich die schlechte Ausbeute beträchtlich.

Analyse. 0.1035 g Substanz gaben 6.35 ccm N bei 18° C. und 756.5 mm unkorr., 747.0 mm korr. Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2N$: N = 6.8%.

Gefunden: N = 7.1%.

Propylcumarinsäure.



Eine Lösung von Cumarin (15 g) und Jodpropyl (17.46 g) in Alkohol, der Natriumalkoholat enthielt (4.74 g Na, entsprechend 2 Atomen), wurde 2 Stunden auf kochendem Wasserbade erhitzt, nach mehrstündigem Stehen der Alkohol größtenteils abdestilliert, dann mit

Wasser aufgenommen und mit HCl versetzt. Es schied sich ein bald erstarrendes Öl ab, das 3 Stunden mit überschüssiger Sodalösung digeriert wurde. Aus dem Filtrat fiel dann beim Ansäuern die Propyläthercumarinsäure aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 83° beträgt. Ausbeute ca. 60%. Die Darstellung stimmt mit der von Ebert[1] angegebenen überein. Die Löslichkeit beträgt in Petroläther bei 18° 0.3007, während die der Propylcumarsäure 0.1057 ist.

Analyse. 0.2875 g Substanz gaben 0.7402 g CO_2 und 0.1773 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$: C = 69.86%, H = 6.84%.
Gefunden: C = 70.22%, H = 6.9%.

Propylcumarinsäureamid.

Die Darstellung ist genau dieselbe wie die des Propylcumarsäureamids, jedoch muß in ätherischer Lösung gearbeitet werden. Der Schmelzpunkt beträgt 104°.

Analyse. 0.1373 g Substanz gaben 8.4 ccm N bei 19° C und 747 mm Druck (korr).

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2N$: N = 6.8%.
Gefunden: N = 7.0%.

Reduktion der Propylcumar- und Propylcumarinsäure zur Propyläthermelilotsäure.

$$C_6H_4(OC_3H_7)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Sie gelang mit beiden Säuren bei Anwendung eines Überschusses von 8% Natriumamalgam und 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad. Nach 10 Stunden wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand

[1] Ann. 216, 142 (1883).

reduzierte $KMnO_4$ nicht und schmolz aus Alkohol und Ligroïn umkristallisiert in beiden Fällen bei 63°. Die Säure wird beim Abpressen stark elektrisch und scheint aus Ligroïn triklin zu kristallisieren.

Analyse. 0.2529 g Substanz gaben 0.6430 g CO_2 und 0.1838 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3$: C = 69.20 %, H = 7.75 %.
Gefunden: C = 69.34 %, H = 8.13 %.

Umlagerung der Propylcumarsäure im ultravioletten Licht.

2 g Propylcumarsäure waren 30 Tage (10 Tage haben denselben Erfolg) in methylalkoholischer Lösung von der Uviollampe belichtet. Dann wurde der Alkohol verdampft, das zurückbleibende gelbe Oel erstarrte im Vacuumexsikkator bald zu einer bei ca. 65° schmelzenden Masse. Diese löste sich in kochendem Ligroïn bis auf einen kleinen braungefärbten Rückstand, und nach einiger Zeit kristallisierten bei 83—84° schmelzende Nadeln aus. Schließlich, nachdem öfters von den Nadeln abgegossen war, fiel ein Gemisch von Nadeln und Punktaggregaten aus, die sich mechanisch voneinander trennen ließen. Die halbkugelförmigen Punktaggregate schmolzen bei 103—104°. Im ganzen gewann ich so 1.6 g Propylcumarinsäure mit dem Schmelzpunkt 83° und 0.2 g Propylcumarsäure vom Schmelzpunkt 103—104°. Die Umlagerung hat also zu 85 % stattgefunden.

Umlagerung der Propylcumarinsäure an der Sonne.

Nach 3 Stunden wurde der Äther der Lösung, die eine Spur Brom enthielt, verdunstet, und der Rückstand in

kochendem Ligroïn gelöst. Zuerst kristallisierten wieder die für Propylcumarsäure charakteristischen Punktaggregate aus, dann diese mit Nadeln vermischt. Durch mechanische Trennung erhielt ich wieder bei 104 ° schmelzende Propylcumarsäure und Propylcumarinsäure vom Schmelzpunkt 83 °. Umgewandelt waren etwa 25 %.

Umlagerung der Bromfumarsäure.

Die nach Michael[1] aus Dibrombernsteinsäure hergestellte Bromfumarsäure war in Alkohol gelöst 10 Tage den ultravioletten Strahlen der Uviollampe ausgesetzt. Die Trennung von der gebildeten Brommaleïnsäure geschah nach Michael[2] unter Benutzung der sauren Kaliumsalze, die sich durch einen ziemlich großen Unterschied in der Löslichkeit von einander unterscheiden. Es wurde zu dem Zweck der Rückstand der alkoholischen Lösung mit der genau berechneten Menge $\frac{n}{10}$ Kalilauge versetzt, wobei sich alles löste, und dann soweit eingedampft, daß sich eine kleine Substanzmenge ausschied. Aus dieser setzte Salzsäure die organische Säure in Freiheit, die abgepreßt den Schmelzpunkt 180 ° der Bromfumarsäure zeigte. Das Eindampfen setzte ich successive fort, bis ich ein bei 135—145 ° schmelzends Säuregemisch bekam, das nur wenig wog.

Aus dem Rest der Flüssigkeit wurde durch Ansäuern und Ausäthern scharf bei 128—129 ° schmelzende Brommaleïnsäure erhalten und zwar ca. 50 % der ursprünglichen Bromfumarsäure.

[1] J. f. pr. Chem. 52, 301 (1895).
[2] J. f. pr. Chem. 52, 304 (1895).

Diese Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Stoermer für sein stets bereitwilliges Entgegenkommen meinen herzlichen Dank aussprechen, gleichzeitig fühle ich mich Herrn Professor Michaelis zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Geboren am 30. Juli 1883 in Wismar a. O., besuchte ich bis Ostern 1900 das Gymnasium daselbst und arbeitete dann praktisch in einer Maschinenfabrik. Nach weiterem Schulbesuch von Mich. 1901 bis Mich. 1904 studierte ich in Göttingen, Hannover, Berlin und Rostock Naturwissenschaften und zwar hauptsächlich Chemie. Vorlesungen hörte ich u. a. bei den Professoren Klein, Riecke, Voigt, Wallach, J. Starck, Dolezalek, Gabriel, Krigar-Menzel und in Rostock bei den Professoren Stoermer, Ule und Geinitz.